






**Chemical sensors, in particular silicon-based biosensors****Publication number:** DE4427921**Publication date:** 1996-02-15**Inventor:** THUST MARION (DE); ARENS-FISCHER RUEDIGER (DE); BERGER MICHAEL (DE); FROHNHOFF STEPHAN (DE); KORDOS PETER PROF (DE); LUETH HANS PROF (DE); SCHOENING MICHAEL DR (DE)**Applicant:** KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH (DE)**Classification:****- international:** C12Q1/00; G01N27/333; G01N33/543; C12Q1/00; G01N27/333; G01N33/543; (IPC1-7): G01N27/414; G01N27/30**- european:** C12Q1/00B; C12Q1/00B2B; G01N27/333B; G01N33/543K2B**Application number:** DE19944427921 19940806**Priority number(s):** DE19944427921 19940806**Also published as:** WO9605512 (A  
 EP0775314 (A1  
 US5874047 (A1  
 EP0775314 (A0  
 EP0775314 (B1**Report a data error here****Abstract of DE4427921**

A three-dimensional structure of porous silicon considerably improves the anchorage of sensor-active material such as, for example, enzymes, antibodies, etc., on or in the substrate surface of chemical sensors, in particular silicon-based biosensors. This structure is produced by means of suitable etching which forms pore apertures adapted to the penetrability of the sensor-active material. The pore walls advantageously receive a non-conductive boundary layer which consists of oxides of Si and/or Al or Ta or silicon nitride and are preferably 1 - 100 nm thick. The porous layer is advantageously between 10 nm and 100  $\mu$ m thick and the pores are preferably in the form of branched ducts whose average diameter is 1 nm - 10  $\mu$ m and in particular 10 - 1000 nm. The sensor-active material can optionally be distributed in a glass, solid, plastics or polymer membrane.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

04P00205



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 27 921 C 2

⑤① Int. Cl. 7:  
G 01 N 27/414  
G 01 N 27/30

②① Aktenzeichen: P 44 27 921.3-52  
②② Anmeldetag: 6. 8. 1994  
④③ Offenlegungstag: 15. 2. 1996  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 9. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:  
Schöning, Michael, Dr., 52428 Jülich, DE; Thust,  
Marion, 50939 Köln, DE; Frohnhoff, Stephan, 64295  
Darmstadt, DE; Berger, Michael, Dr., 64287  
Darmstadt, DE; Arens-Fischer, Rüdiger, 52066  
Aachen, DE; Kordos, Peter, Prof., 52428 Jülich, DE;  
Lüth, Hans, Prof., 52076 Aachen, DE

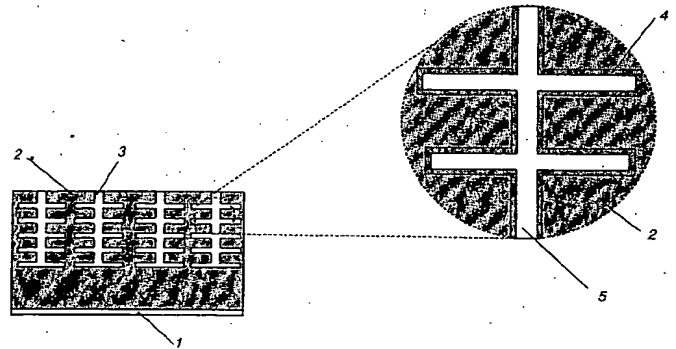
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 36 34 132 C2  
DE 41 15 414 A1  
JP 61-2 18 932 A

J. Appl. Phys. 71 R1 (1992);  
Sensors and Actuators B, 17 (1994), S. 157-164;  
F. Scheller, F. Schubert: Biosensoren, Akademie-  
Verlag Berlin (1989);

⑤④ Chemische Sensoren, insbesondere Biosensoren, auf Siliciumbasis

⑤⑦ Chemische Sensoren, insbesondere Biosensoren, mit  
einem sensoraktiven Belag auf einem als Transduktor wir-  
kenden Siliciumsubstrat, gekennzeichnet durch eine  
durch Ätzbehandlung der Substratoberfläche erzeugte  
poröse Schicht mit in die Poren eingreifendem sensorak-  
tiven Material, deren mittlerer Durchmesser dem Ein-  
dringvermögen des sensoraktiven Materials angepaßt ist.



DE 44 27 921 C 2

DE 44 27 921 C 2

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf chemische Sensoren, insbesondere Biosensoren, mit einem sensoraktiven Belag auf einem als Transduktor wirkenden Siliciumsubstrat.

[0002] Chemische Sensoren und insbesondere mit bioaktiven Komponenten arbeitende Biosensoren sind bekannt und in stürmischer Entwicklung begriffen.

[0003] Grundsätzlich umfassen solche Sensoren eine Oberflächenschicht mit sensoraktivem Material, die dem zu prüfenden Medium – insbesondere Flüssigkeit – ausgesetzt wird. Diese Schicht enthält das sensoraktive Material, das üblicherweise in einer z. B. aus PVC bestehenden Membran immobilisiert vorliegt. Das unter Einwirkung eines Analyten vom sensoraktiven Material gelieferte Signal wird von einem Transduktor-Element umgewandelt und mittels ggf. integrierter elektronischer Signalverarbeitung schließlich in registrierbarer Form erhalten.

[0004] Als Transduktoren sind insbesondere Halbleiterelektroden, Feldeffekttransistoren, potentiometrische und amperometrische Elektroden usw. im Gespräch.

[0005] Allen bekannten Sensoren gemeinsam ist die meist unzureichende Haftung der Sensormembran auf dem jeweiligen Grundbauelement; d. h. die zu untersuchende Meßlösung unterspült bzw. dringt im ungünstigsten Falle direkt in die Sensormembran ein und beschädigt diese irreversibel. Verbunden damit sind Stabilitäts- und Driftprobleme des Sensorausgangssignals. Weiterhin ist die Ausdiffusion, d. h. "das Ausbluten und das Auswaschen" der sensitiven Membrankomponenten in die Lösung hinein festzustellen. Solche Sensoren besitzen folglich nur eine begrenzte Lebensdauer. Nachteilig wirkt sich weiterhin die Tatsache aus, daß die Kontaktierung und Signalelektronik lediglich durch eine dünne Passivierungsschicht vom sensitiven Bereich getrennt und damit sehr stör anfällig sind.

[0006] Ein Versuch zur Lösung dieses Problems wird von Knoll in der DE 41 15 414 A1 beschrieben: Danach werden anisotrope Ätzgruben als Containments in das Substratmaterial eingebracht, in denen die Sensormembran verankert werden soll. Die Containments können mit einem nichtleitenden Material ausgekleidet werden, zusätzlich können Ableitelektroden abgeschieden werden. Diese vertikalen Containments besitzen eine sich zur Chip-Rückseite hin verjüngende Öffnung, die in unmittelbarem Kontakt mit der Meßlösung steht. Dadurch sollen die oben beschriebenen Nachteile umgangen werden. Insbesondere sollen gemäß dieser Technik sog. Sensor-Arrays mit verschiedenen Empfindlichkeiten für unterschiedliche Substanzen bzw. Ionensorten realisiert werden. Aus DE 36 34 132 C2 ist ebenfalls ein Sensor auf Siliciumbasis bekannt, bei dem auf der Substratoberfläche eine Schicht mit Öffnungen erzeugt ist.

[0007] Bei dieser Sensorart wird durch die Containmentbildung ein gewisser Schutz der ionenselektiven Membran vor Ausbluten und Ablösung erreicht. Diese Technologie ist jedoch nur schwerlich einfach, d. h. nur mit aufwendiger Lithographietechnik realisierbar.

[0008] Ziel der Erfindung ist daher eine Ausgestaltung von Sensoren der eingangs genannten Art, durch die sensoraktives Material in unterschiedlicher Form an unterschiedliche Typen von Transduktor/Elektronik des Sensors mit geringer Stör anfälligkeit angelagert werden kann, wobei zusätzlich die Möglichkeit einer Stabilitätssteigerung sowie Empfindlichkeitssteigerung gegeben ist.

[0009] Dieses Ziel wird grundsätzlich durch chemische, insbesondere biologische Sensoren der im Anspruch 1 gekennzeichneten Art erreicht. Diese sind insbesondere in miniaturisierter Form zu realisieren.

[0010] Weitere Ausgestaltungen ergeben sich aus den Un-

teransprüchen.

[0011] Gemäß der Erfindung kann bei der Herstellung der porösen Schicht auf eine aufwendige Lithographie verzichtet werden. Die erzeugte dreidimensionale Schwammstruktur sorgt als Matrix für eine gute mechanische Verankerung und räumliche Vernetzung des sensoraktiven Materials im porösen Halbleitersubstrat. Man erreicht damit eine hohe physikalische (mechanische) und elektrochemische Stabilität unter Flüssigkeit. Damit bietet sich insbesondere der Einsatz im Durchflußbetrieb, z. B. als Detektor in FIA-Systemen, an.

[0012] Zwar ist durch Ätzbehandlung erzeugtes poröses Silicium an sich bereits längere Zeit bekannt und auch sein Einsatz in der Biosensortechnik gemäß der JP 61-218 932 A aus 1986 in Erwägung gezogen worden: Hier wird ein IS-FET beschrieben, auf dessen Oberfläche zwischen Quelle und Senke eine Isolierschicht erzeugt und dann mit polykristallinem Silicium beschichtet wird, das durch anodische Behandlung in eine poröse Siliciumschicht umgewandelt als "Film" für eine biochemische Substanz wirken soll. Dieser Vorschlag hat ganz offensichtlich nicht anregend bezüglich der verbesserten Ausgestaltung von Biosensoren gewirkt und keinen Eingang in die Praxis gefunden, wie aus dem Vorschlag von Knoll zu entnehmen ist.

[0013] Von dem Inhalt dieser japanischen Offenlegungsschrift unterscheidet sich die vorliegende Erfindung dadurch, daß das als Transduktor wirkende Halbleitersubstrat unmittelbar einer Ätzbehandlung zur Erzeugung einer von der Oberfläche her in das Material vordringenden porösen Schwammstruktur unterworfen wird, deren Poren einen mittleren Porendurchmesser haben, der dem Eindringvermögen des sensoraktiven Materials angepaßt ist.

[0014] Bevorzugt werden dabei schwammartige poröse Schichten mit Meso- und/oder Makroporen, die – insb. unter Zwischenschaltung einer nichtleitenden Isolierschicht von geringer Dicke – das sensoraktive Material aufnehmen, dessen Effektivität pro Flächeneinheit (geometrische Fläche) damit erheblich gesteigert werden kann.

[0015] Art und Form des sensoraktiven Materials bestimmen natürlich die notwendige Schwammstruktur des porösen Siliciums, die durch Ätzbehandlung erzeugt wird.

[0016] Grundsätzlich erhält man je nach Dotierung unterschiedliche Porositätsprofile, wobei in n-Silicium mit Abzweigungen versehene tiefgreifende Ätzkanäle gebildet werden, deren mittlerer Porendurchmesser durch die gewählten Parameter von Vorbehandlung, Temperatur, Zusammensetzung des Elektrolyten, Anodisierungsstromdichte und -dauer sowie Nachbehandlung bestimmt wird. Durch Beleuchten während der anodischen Ätzbehandlung kann die Porenbildung beeinflusst werden, wobei insbesondere durch intermittierenden Lichteinfall ggf. erwünschte Durchmesser Schwankungen im Porenkanal über die Länge hinweg erreicht werden können.

[0017] Die poröse Struktur, die sich beim Ätzen von p-Silicium sowie n<sup>+</sup>- bzw. p<sup>+</sup>-Silicium ergibt (mikroporös bzw. mit sog. "Fischgrätenverzweigungen") ist je nach Art des aufzubringenden sensoraktiven Materials einsetzbar. Eine detaillierte Zusammenstellung von Ätzbedingungen und Ätzergebnis findet sich bei R. L. Smith u. S. D. Collins im J. Appl. Phys. 71 R1 von 1992.

[0018] Aufgrund der Porendurchmesser der erzeugten Schwammstrukturen unterscheidet man zwischen Mikro- (< 2 nm), Meso- (2–50 nm) und Makro (> 50 nm) porösem Silicium. Als für die erfindungsgemäße Ätzbehandlung zu variierende Prozeßparameter sind insbesondere zu nennen:

– die elektrochemische Vorbehandlung der Halbleitersubstrate (Flußsäure, organische und anorganische Lö-

sungsmittel, Wasser, sowie deren Mischungen);  
 – die verwendeten Ätz- und Lösungsmittel (HF-Ethanol bzw. HF-Propanol-Gemisch);  
 – die Prozeßtemperatur (5–150°C);  
 – der Anodisierungsstrom (1–500 mA/cm<sup>2</sup>);  
 – die zusätzliche Beleuchtung während der Anodisierung (Wellenlänge  $\lambda$  = 200–800 nm, Intensität bzw. Leistung: 0,1–100 mW/cm<sup>2</sup>, Standort der Beleuchtung: von der Probenoberseite oder -unterseite sowie die Frequenz der Beleuchtung  $f$  = 0,1–1000 Hz);  
 – die Nachbehandlung der porösen Schwammstruktur (Spülregime, z. B. in Ethanol/Temperatur/Lagerungsbedingungen, z. B. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

[0019] Die bevorzugt zu erzeugende nichtleitende Schicht auf den Porenwänden der Si-Schwammstruktur kann in an sich bekannter Weise aus (im einfachsten Fall) SiO<sub>2</sub> oder einer anderen dielektrischen Verbindung, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder auch ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Silikaten, Gläsern etc. – einzeln oder in Kombination – bestehen. Im Falle von SiO<sub>2</sub> wird dazu die vorhandene Si-Oberfläche der Schwammstruktur gezielt oxidiert. Dies läßt sich bevorzugt erreichen durch eine gleichmäßige thermische, anodische, chemische oder auch natürliche Oxidation. Die Schichtdicke der resultierenden nichtleitenden Schicht kann dabei, abhängig von der Porengröße, im Bereich von 1–100 nm variieren.

[0020] Im Falle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird zuerst das zugrundeliegende Metall (Al bzw. Ta) z. B. elektrochemisch, galvanisch oder aus der Gasphase abgeschieden und im Anschluß daran, wie oben für Si angegeben, in das entsprechende Oxid umgewandelt.

[0021] Die Abscheidung oxidischer, dielektrischer Verbindungen wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. durch herkömmliche PVD- und CVD-Verfahren direkt auf einem Siliciumsubstrat ist an sich bekannt (L. Bousse et al., Sensors and Actuators, B. 17 (1994), 157–164).

[0022] Sensoraktive Materialien, die erfindungsgemäß in bzw. an der so gebildeten porösen Struktur "verankert" werden, sind in großer Vielzahl bekannt. Beispielhaft werden daher nachfolgend unterschiedliche Systeme und die dafür zweckmäßige Porosität des Siliciums sowie die Art der Verankerung angegeben:

Neben der reinen Adsorption bzw. Chemisorption erscheint eine kovalente Anbindung von sensoraktivem Material an die poröse Struktur zweckmäßig, deren mittlerer Porendurchmesser zwischen 10 und 10<sup>3</sup> nm gewählt wird. Die Porenoberfläche kann durch chemische Vorbehandlung oder Modifizierung, z. B. Silanisierung, aktiviert werden für die Anbindung von sensoraktivem Material. Ferner können sog. funktionelle Crosslinker (Spacer-moleküle), wie z. B. Glutaraldehyd, an der Porengrenzfläche oder -wand verankert werden.

[0023] Eine komplette oder teilweise Vernetzung (z. B. nur im oberflächennahen Bereich) der in die Porenschicht eingebrachten Biomoleküle untereinander, z. B. mit Glutaraldehyd, kann für eine bes. stabile Integration des Biomaterials in der Schicht sorgen. Eine solche Vernetzung kann nach dem Einbringen der Biomoleküle in die poröse Schicht, z. B. durch Exposition mit einer Glutaraldehyd-gesättigten Atmosphäre erreicht werden. Der mittlere Porendurchmesser so zu behandelnder Schichten sollte  $\geq$  50 nm sein.

[0024] Biologische Strukturen, wie Enzyme, Proteine, Antikörper, Zellen, Organellen, Gewebsschnitte etc. können direkt oder mittels Geleinschluß, d. h. eingebettet in eine Trägermatrix aus Polymeren, wie Polyurethan, Polyacrylamid, Agar-Agar, Gelatine etc. ggf. räumlich vernetzt eingebracht werden, wobei je nach Größe des in die poröse

Schwammstruktur einzubringenden Materials eine mittlere Porengröße im Bereich von 10 nm bis 100  $\mu$ m, insbesondere  $\geq$  20 nm, gewählt wird.

[0025] Für die Verankerung von sensoraktivem Material in Form von Flüssigmembranen, die als "Membrancocktail", bestehend aus z. B.

- PVC
- Weichmacher
- ionenaktive Verbindung (Ionophor)
- Additive

verwendet werden, werden Porengrößen von zumindest 50 nm, vorzugsweise über 100 nm, vorgesehen.

[0026] Insbesondere für Chemosensoren eignen sich Glasschichten, die als flüssige Sol/Gelschicht + Benetzer in die Poren eingebracht werden – mit anschließender Temperung zur amorphen Glasschicht, die abhängig vom Ausgangscocktail für den Nachweis z. B. unterschiedlicher Alkationen brauchbar sind. Hier sind ebenso Porengrößen von  $\geq$  50 nm, insbesondere über 100 nm, zweckmäßig. Festkörperschichten aus galvanisch bzw. aus der Gasphase und auch elektrochemisch im porösen Material abgeschiedenem Metall, kombiniert mit Metallverbindungen (wie z. B. Ag/AgCl etc.), die für den Nachweis von Anionen nützlich sind, erweisen sich bezüglich der vorzusehenden Porengrößen als außerordentlich flexibel, wobei Porengrößen in der Gegend von 10–500 nm besonders zweckmäßig erscheinen.

[0027] Die gewählten sensoraktiven Substanzen können in bekannter Weise mit unterschiedlichen Sensortypen kombiniert angewandt werden: Nähere Einzelheiten sind der Literatur zu entnehmen, wie z. B. dem Buch von F. Scheller, F. Schubert, "Biosensoren", Akademie-Verl. Berlin, 1989.

[0028] Wie aus dem Vorstehenden folgt, ergibt sich eine große Vielfalt der Ausgestaltung der Erfindung. Einige wenige Beispiele werden nachfolgend anhand der beigefügten schematischen Zeichnungen wiedergegeben, die im einzelnen folgendes zeigen:

[0029] Fig. 1, 1a den Querschnitt eines porösen (bio)chemischen Siliciumsensoren mit Ausschnittsvergrößerung;

[0030] Fig. 2 einen kapazitiven Feldeffektsensor;

[0031] Fig. 3 einen Schnitt durch einen Feldeffekttransistor;

[0032] Fig. 4 eine potentiometrisch zu betreibende ionenselektive Elektrode (ISE) und

[0033] Fig. 5 die Anordnung eines Sensor-Arrays.

[0034] Fig. 1: zeigt im Querschnitt den Schichtaufbau des porösen (bio-)chemischen Silicium-Sensors.

[0035] Als Grundmaterial 2 wird dotiertes, ein- oder polykristallines Silizium verwendet. Die Dotierungskonzentration variiert im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{18}$ /cm<sup>3</sup> für n- bzw. p-Silizium und liegt bei  $> 1 \cdot 10^{18}$ /cm<sup>3</sup> für n<sup>+</sup>- bzw. p<sup>+</sup>-Silizium. Auf der Unterseite von 2 befindet sich ein ohmscher Rückseitenkontakt 1, bestehend aus einer leitenden Schicht bzw. Schichtfolge, wie z. B. Al, Ti/Pt/Au, Cr/Sb/Au, oder ähnlicher leitender Verbindungen. Diese Kontaktschicht kann mittels herkömmlicher Beschichtungsverfahren, wie PVD-Abscheidung und Ionenimplantation oder auch durch elektrochemische Abscheideverfahren erzeugt werden.

[0036] Zur Herstellung der porösen Schichtstruktur wird das Grundsubstrat in eine chemisch inerte Probenzelle (z. B. Teflon) eingebaut und die Probe als Anode gegenüber einer in der Ätzlösung eingetauchten Kathode (z. B. aus Platin) geschaltet und eine Schwammstruktur 3 in folgender Weise erzeugt:

a) Wird als Ausgangsmaterial n-Silizium verwendet,

so resultiert daraus, abhängig von der Beleuchtungsintensität und der Beleuchtungsseite eine unterschiedlich geartete Poren- und Kanalstruktur. Befindet sich die Quelle, z. B. eine Halogenlampe, auf der von 1 entgegengesetzten Seite, so bilden sich im Bulk des n-Siliziums vertikale, makroporöse Kanäle (Länge entspricht der Schichtdicke der porösen Struktur, Durchmesser: 0.1–10 µm) mit horizontalen, seitlichen Verzweigungen, sog. "Sidebranches" vergleichbarer Dimension, 3, aus. Darüber bildet sich im Oberflächenbereich eine mikroporöse Schicht mit isotroper Porenstruktur (Durchmesser: < 5 nm), die in Kombination mit der makroporösen Schwammstruktur 3 genutzt oder nach Abschluß der Prozessierung mit einer NaOH-Lösung entfernt werden kann. Sowohl die Anodisierungsstromdichte (Zunahme der Porosität) als auch die Behandlungsdauer (Zunahme der Schichtdicke der porösen Siliciumstruktur) bestimmen entscheidend den Aufbau dieser makroporösen Schwammstruktur. Die Schichtdicke der sich parallel dazu bildenden mikroporösen Schicht wird im wesentlichen durch die Lichteindringtiefe, d. h. die Wellenlänge der Beleuchtungsquelle, bestimmt.

Wird die Intensität der Beleuchtungsquelle weiterhin zeitabhängig verändert, d. h. wird während des Porenwachstums z. B. die Lichtquelle ein- und ausgeschaltet, so kann damit zusätzlich der Durchmesser der vertikalen Kanäle modifiziert werden. Während der Belichtungsphase bildet sich ein anderer Porendurchmesser aus, als im Zeitraum der Dunkelphase. Es resultieren daraus "wellenförmige, bauchartige" vertikale Poren- und Kanalstrukturen, die die mechanische Verankerung der anschließend abzuschneidenden Sensormembran unterstützen.

Befindet sich die Beleuchtungsquelle auf der von 1 zugewandten Seite, bilden sich Makroporen in Form von vertikalen Kanalstrukturen ohne seitliche Verzweigungen aus. Abhängig von den Prozessparametern variiert der Porendurchmesser dabei zwischen 100 nm und 10 µm. Die Länge dieser vertikalen Kanäle liegt im Bereich der Gesamtschichtdicke der porösen Schicht.

b) Im Gegensatz dazu bildet n<sup>+</sup>-dotiertes Silizium mesoporöse Schwammstrukturen (Porendurchmesser: 2–50 nm, Kanallänge entspricht der Schichtdicke der porösen Struktur) aus. Die horizontalen Verzweigungen verlaufen nicht streng orthogonal zu den vertikalen Kanälen. Die poröse Schichtstruktur ist vergleichbar mit einem "Fischgrätenmuster", d. h. die Sidebranches sind in einer Neigung von < 45 Grad gegenüber den vertikalen Kanälen vorhanden.

c) Mikroporöse Schichtstrukturen (mittlerer Porendurchmesser < 2 nm) lassen sich vor allem mittels p-Silizium als Ausgangsmaterial realisieren. In diesem Fall bildet sich eine isotrope, homogen verteilte Porenanordnung aus. Der Porendurchmesser kann im oben angegebenen Bereich durch die Beleuchtung eingestellt werden, die Porosität ist anhand der Variation des Anodisierungsstromes einstellbar.

d) Wird als Grundmaterial p<sup>+</sup>-dotiertes Silizium eingesetzt, sind die damit erzielten Schwammstrukturen vergleichbar mit den Ergebnissen für n<sup>+</sup>-dotiertes Silizium. Die horizontalen Querverzweigungen entsprechen ganz analog in ihrer Dimension dem unter b) beschriebenen Aufbau. Ebenso sind die vertikalen Porendurchmesser sowie die Kanallänge in ihren geometrischen Ausdehnungen vergleichbar.

[0037] Die unter a)–d) variabel einstellbare Schwamm-

struktur eröffnet die Möglichkeit des gezielten Tailorings der sensoraktiven (bio-)chemischen Membran. Zu diesem Zweck wird die Schwammstruktur 3 (Ausschnittsdarstellung in Fig. 1a.) mit einem nichtleitenden Material 4 beschichtet. Die so gebildete poröse Schicht dient zur Aufnahme der sensoraktiven Komponenten 5.

[0038] Abhängig vom jeweiligen Einsatzzweck kann das sensoraktive Material, wie bereits Eingangs beschrieben, sowohl als ionenselektive Membran vorliegen als auch in Form von Biosensorelementen ausgestaltet sein, wobei nach Bedarf eine chemische Vorbehandlung (z. B. durch Silanisierung) vorgesehen werden kann, um eine gute, direkte Anbindung des Sensormaterials an bzw. in die poröse Schicht zu erzielen:

a) Die bekannte Herstellung von ionenselektiven Membranen kann auf dieselbe Art und Weise auch auf die poröse Schwammstruktur übertragen werden. Dazu wird das in einem Lösungsmittel enthaltene Membranmaterial (z. B. Ionophor, Weichmacher, PVC-Matrix) in die Schwammstruktur eingebracht, in der nach Abdampfen des Lösungsmittels eine Stabilisierung und Verfestigung stattfindet.

b) Alternativ besteht weiterhin die Möglichkeit, Biomoleküle in Form von Enzymen, Antikörpern-Antigenen, Gewebeschnitten, Organellen oder Rezeptoren als sensoraktive Membrankomponenten oder unmittelbar in der Schwammstruktur abzuschneiden. Dafür lassen sich sowohl gängige physikalische (z. B. Adsorption, Geleinschluß) als auch bekannte chemische Immobilisierungsverfahren (z. B. kovalente Bindung, Vernetzung) ausnutzen.

[0039] Fig. 2. zeigt als Ausführungsbeispiel die Realisierung eines (bio-)chemischen porösen kapazitiven Feldeffektsensors. Der Schichtaufbau entspricht der in Fig. 1.

[0040] beschriebenen Anordnung. Das gegebenenfalls in Form einer Membran vorliegende sensoraktive Material G kann sowohl als Chemosensor als auch als Biosensor, abhängig von der jeweiligen Schichtzusammensetzung funktionieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit das sensoraktive Material G in der Schwammstruktur und optional zusätzlich auf der Sensoroberfläche 6a abzuschneiden. Das poröse Sensorelement wird in einer geeigneten Meßzelle 8 (z. B. aus Teflon oder PMMA) gekapselt und direkt mit der Analytlösung 7 in Kontakt gebracht. Denkbar wäre allerdings auch eine Verkapselung, die vom Prinzipaufbau der in Fig. 3. weiter unten aufgeführten Beschreibung entspricht.

[0041] Zur Herstellung der elektrischen Verbindung zwischen der Analytlösung 7 und dem metallischen Substratkontakt 1 kann z. B. eine potentialkonstante, kommerziell erhältliche Referenzelektrode, die in 7 eingebracht und mit 1 verbunden ist, eingesetzt werden. Anstelle dieser ist es jedoch auch möglich ein gleichartiges nicht sensitives poröses Sensorelement als Referenzelement zu verwenden. In diesem Fall besteht der Vorteil der Anordnung vor allem in der Miniaturisierbarkeit, die in der Regel durch die Größe der Referenzelektrode limitiert ist, und in der verringerten Auswirkung äußerer Einflüsse, wie z. B. unterschiedlicher Temperaturkoeffizienten von Sensorelement und Referenzelektrode.

[0042] In Fig. 3. ist der Aufbau eines porösen (bio-)chemischen Feldeffekttransistors ausgeführt. Das verwendete Grundmaterial entspricht dem des oben beschriebenen kapazitiven Siliciumsensors. Abhängig von der Dotierung des Grundmaterials 2 besitzen die beiden Taschen, Source und Drain, 10 die entgegengesetzte Dotierung. Ist das Grundmaterial n-dotiert, sind Source und Drain p-dotiert und umge-

kehrt. Diese sind über eine metallische Kontaktierung 11 (z. B. Ti/Al, Ti/Pd/Au, oder ähnliche leitende Materialien) mit einem festen Träger, z. B. einem Leiterplattensubstrat 13 verbunden. Die Metallisierung 11 ist durch eine Isolatorschicht bzw. -schichtfolge 9 und 9a aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder ähnlichem vom Grundsubstrat isoliert aufgebracht. Die Herstellung solcher Feldeffekttransistoren ist aus der Literatur bekannt (K. Horninger, Integrierte MOS-Schaltungen, Springer-Verlag (1987) Heidelberg).

[0043] Neu an dieser Anordnung ist die Nutzung des Gatebereiches zwischen den beiden Taschen 10 in Form eines porösen Silizium-Gates. Dazu muß während der eigentlichen Prozeßierung, d. h. unmittelbar nach der Dotierung der beiden Taschen 10, ein wie in der Abbildung dargestelltes "hochstehendes" Gate, z. B. über einen zusätzlichen Photolithographie und Ätzschritt, erzeugt werden. Alternativ ließe sich ein solches Gate auch mittels in der Halbleitertechnologie eingesetzter Verfahren, wie z. B. selektive Epitaxie u. ä. realisieren.

[0044] Die Erzeugung der Schwammstruktur 3 im Siliziumausgangsmaterial bzw. die im Anschluß darauf folgende Abscheidung des sensoraktiven Materials 6 erfolgt in ganz analoger Weise wie für Fig. 1. beschrieben. Der Substratkontakt 1 zum Grundträger 13 wird durch eine leitende Klebeverbindung 14, z. B. durch Leitsilber realisiert. Das Sensorelement wird mit einer Schutzschicht 12 aus z. B. Epoxidharz oder anderen Vergußmaterialien so gegenüber der Meßumgebung geschützt, daß lediglich der sensoraktive Gatebereich mit der Analytlösung in Kontakt steht. Die Verkapselung könnte jedoch auch mittels eines Einbaus in eine feste Probenzelle, wie in Fig. 2. beschrieben, erfolgen. Die Möglichkeit, ähnlich wie beim kapazitiven porösen (bio-)chemischen Sensor, anstelle einer äußeren Referenzelektrode direkt ein nicht sensitives Sensorelement einzusetzen, ist auch mit diesem Aufbau in Form eines Referenztransistors lösbar.

[0045] Ein Ausführungsbeispiel in Form einer porösen, potentiometrischen (bio-)chemischen "Ionenselektiven Elektrode" (ISE) ist aus Fig. 4. zu ersehen. Die Herstellung der porösen Schwammstruktur und deren Auskleidung mit einem nichtleitenden Material erfolgt in analoger Weise wie unter Fig. 1. beschrieben. Im Anschluß daran wird das Grundsubstrat 2 von der Probenrückseite von 1 aus naßchemisch z. B. mittels eines HF/Wasser-Gemisches bis in den Bereich der Schwammstruktur abgeätzt, so daß diese auf der Probenrückseite freiliegt.

[0046] Bevor die sensoraktiven Komponenten 6 als Fest- bzw. Flüssigkeitsselektrolyt in ganz analoger Weise, wie unter Fig. 1. beschrieben, in die Schwammstruktur eingebracht werden, muß die metallische Ableitung, wie in Fig. 4.1. bzw. Fig. 4.2. aufgezeigt, realisiert werden. Dazu wird in Fig. 4.1. ein Metallfilm 17; beispielsweise aus Ag mittels herkömmlicher PVD-Verfahren (z. B. durch Aufdampfen) in der Porenstruktur abgeschieden. Die Chloridisierung dieser Ag-Schicht mittels bekannter elektrochemischer Verfahren erfolgt in direktem Anschluß. Ein zusätzlicher Innenelektrolyt 18 wird in Fig. 4.2. eingebracht. Dieser besteht in der Regel aus einer hochmolaren Salzlösung, z. B. gesättigter KCl-Lösung, der in einer festen organischen Matrix, z. B. Gelatine nach Abdampfen des Lösungsmittels als Innenelektrolyt zurückbleibt.

[0047] Die so prozessierte Halbleiterstruktur wird mittels einer leitenden Klebeverbindung 14, z. B. Leitsilber auf einem Träger 16 (Fig. 4.) mit elektrischer Kontaktierung, z. B. aus Glas, Kunststoff, Silizium oder Keramik fixiert. Dadurch wird die dünne, poröse Siliziumstruktur auf dem Träger 16 stabilisiert. Die Prozessierung der sensoraktiven Schicht er-

folgt wie bereits unter Fig. 1. ausgeführt. Die fertiggestellte poröse ISE wird auf eine Halterung 15 aus lösungsbeständigem Material mit elektrischer Kontaktierung, z. B. Teflon oder Kunststoff aufgebracht. Das Sensorelement wird mit einer Schutzschicht 12 aus z. B. Epoxidharz oder anderen Vergußmaterialien so gegenüber der Meßumgebung geschützt, daß lediglich der sensoraktive Bereich der porösen ISE mit der Analytlösung in Kontakt steht.

[0048] Fig. 5. zeigt die Anordnung eines (bio-)chemischen porösen Halbleitersensors als Multi-Sensor in Form einer Sensorarray-Anordnung. Hier dargestellt sind unterschiedlich sensitive, poröse Sensoren 19 innerhalb eines Siliziumsubstrates 2. Dazu wird im 1. Schritt über eine einfache photolithographische Strukturierung die Anzahl der Sensorelemente (z. B. vier variable Sensoren) festgelegt. Im Anschluß daran werden, der Anzahl entsprechend, die einzelnen porösen Schwammstrukturen erzeugt und mit den oben aufgeführten Prozeßschritten zu Sensorelementen ausgebaut.

[0049] Abhängig vom jeweiligen Verwendungszweck lassen sich hiermit die in Fig. 2., Fig. 3., Fig. 4. beschriebenen Sensorelemente realisieren. Die Sensorelemente sind ganz analog in entsprechender Art und Weise in einer Probenzelle gekapselt bzw. in ein festes Gehäuse eingebracht.

#### Patentansprüche

1. Chemische Sensoren, insbesondere Biosensoren, mit einem sensoraktiven Belag auf einem als Transduktor wirkenden Siliziumsubstrat, **gekennzeichnet durch** eine durch Ätzbehandlung der Substratoberfläche erzeugte poröse Schicht mit in die Poren eingreifendem sensoraktiven Material, deren mittlerer Durchmesser dem Eindringvermögen des sensoraktiven Materials angepaßt ist.
2. Sensoren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine nichtleitende Grenzschicht auf den Porenwänden.
3. Sensoren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch eine zwischen den Oberflächen des porösen Materials und dem sensoraktiven Material befindliche Grenzschicht aus Siliziumdioxid und/oder Aluminiumoxid, Tantalpentoxid bzw. Siliziumnitrid.
4. Sensoren nach Anspruch 2 oder 3, gekennzeichnet durch eine Dicke der nichtleitenden Grenzschicht von 1–100 nm.
5. Sensoren nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine schwammartige poröse Schicht mit Meso- und/oder Makroporen.
6. Sensoren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren durch Abzweigungen aufweisende Kanäle mit einem mittleren Porendurchmesser von 1 nm–10 µm, insbesondere 10–1000 nm (Kanal Durchmesser) gebildet werden.
7. Sensoren nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Dicke der schwammartigen Schicht von 10 nm–100 µm.
8. Sensoren nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch adsorptiv in bzw. an der Schwammstruktur angelagertes sensoraktives Material.
9. Sensoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch eine kovalente Bindung des sensoraktiven Materials an die poröse Schichtstruktur.
10. Sensoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch eine Vernetzung der Biomoleküle des in die Poren eingreifenden sensoraktiven Materials.
11. Sensoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das sensoraktive Material

innerhalb eines Schichtbildners verteilt vorliegt.

12. Sensoren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das sensoraktive Material in einer Glas- oder Festkörper- oder Kunststoff- bzw. Polymermembran verteilt vorliegt.

5

13. Sensoren nach einem der vorangehenden Ansprüche, ausgebildet als ionenselektive Elektroden.

14. Sensoren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, ausgebildet als kapazitive Feldeffektstrukturen.

15. Sensoren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, ausgebildet als ionenselektive Feldeffekttransistoren.

10

16. Sensoren nach einem der vorangehenden Ansprüche, gebildet als Array unterschiedlich sensitiver Elemente.

17. Sensoren nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch ein nicht sensitives Referenzelement als Array-Komponente.

15

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Fig. 1.

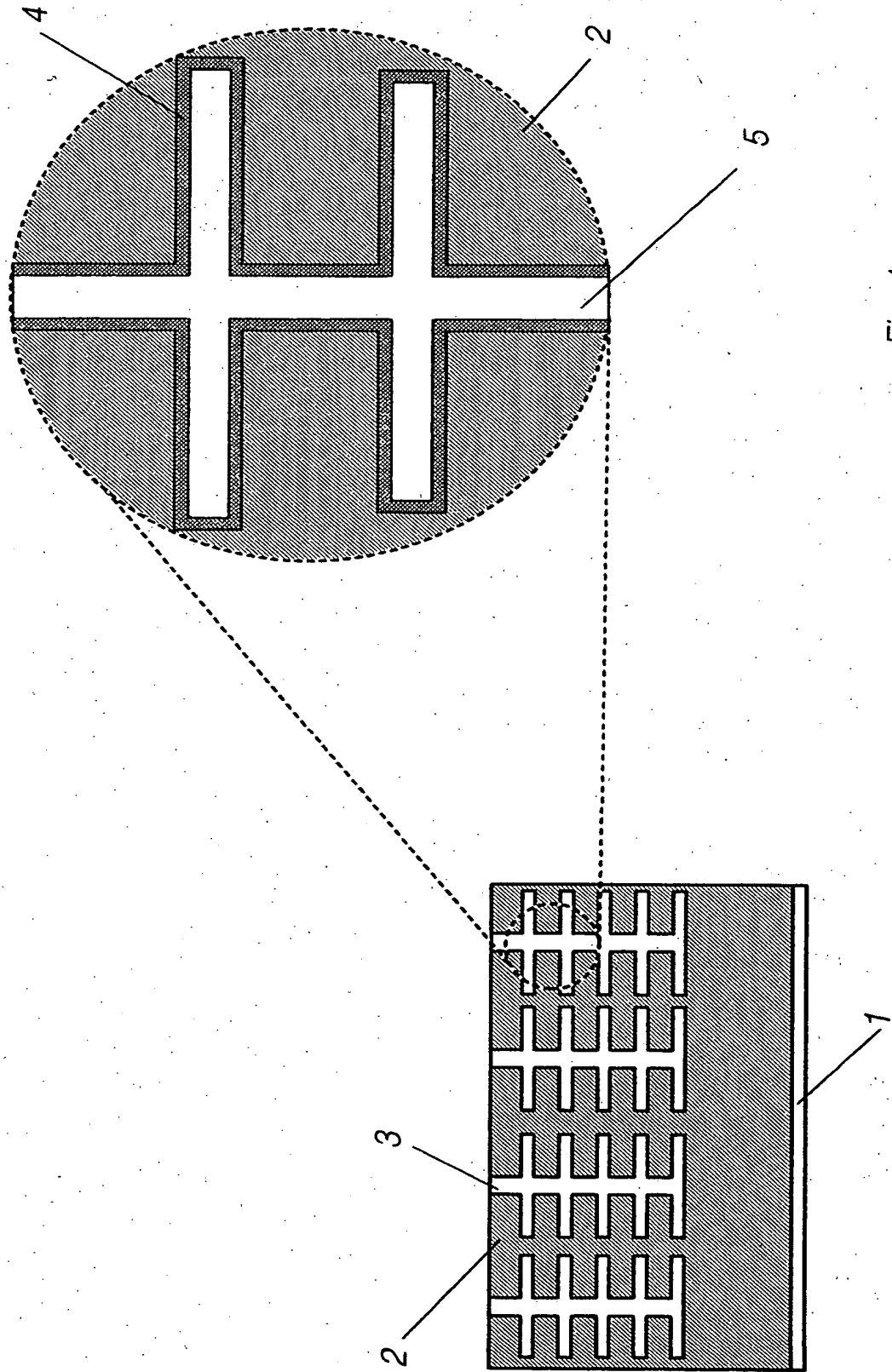


Fig. 1a.

Fig. 5.

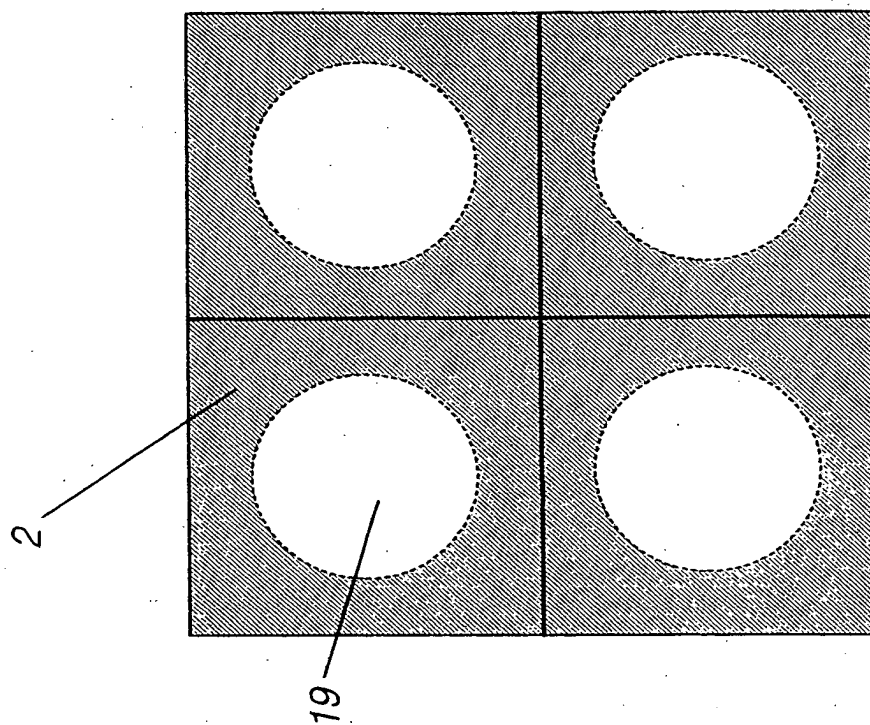


Fig. 2.

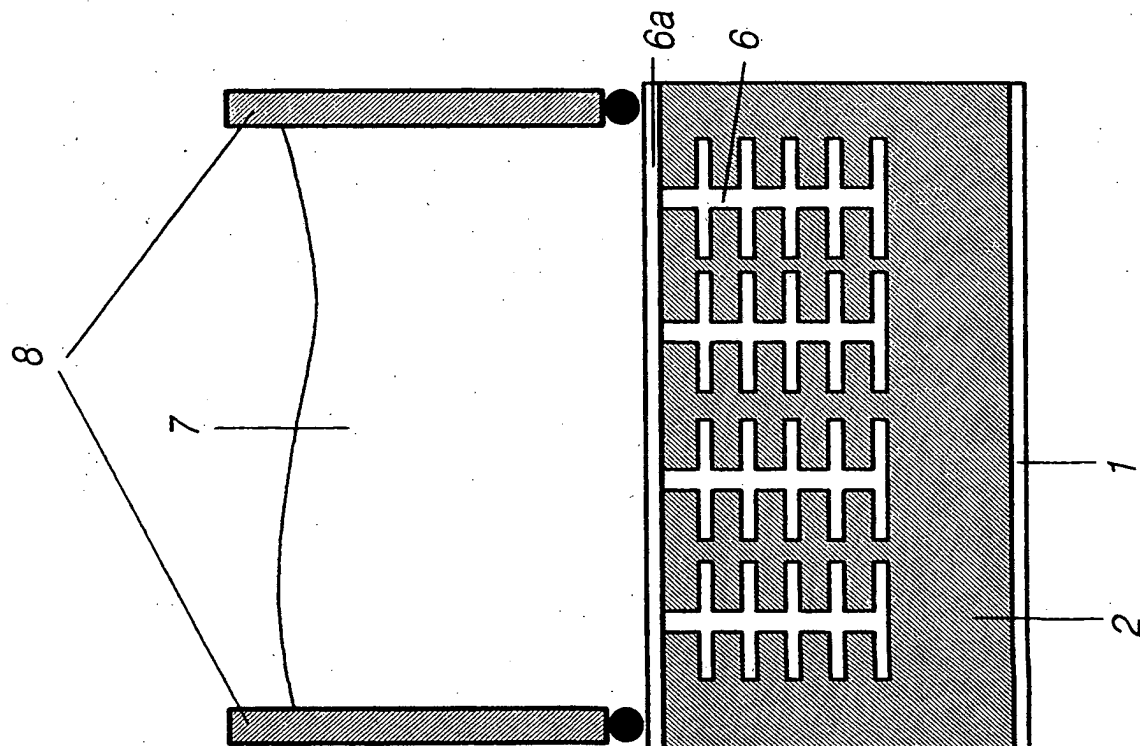
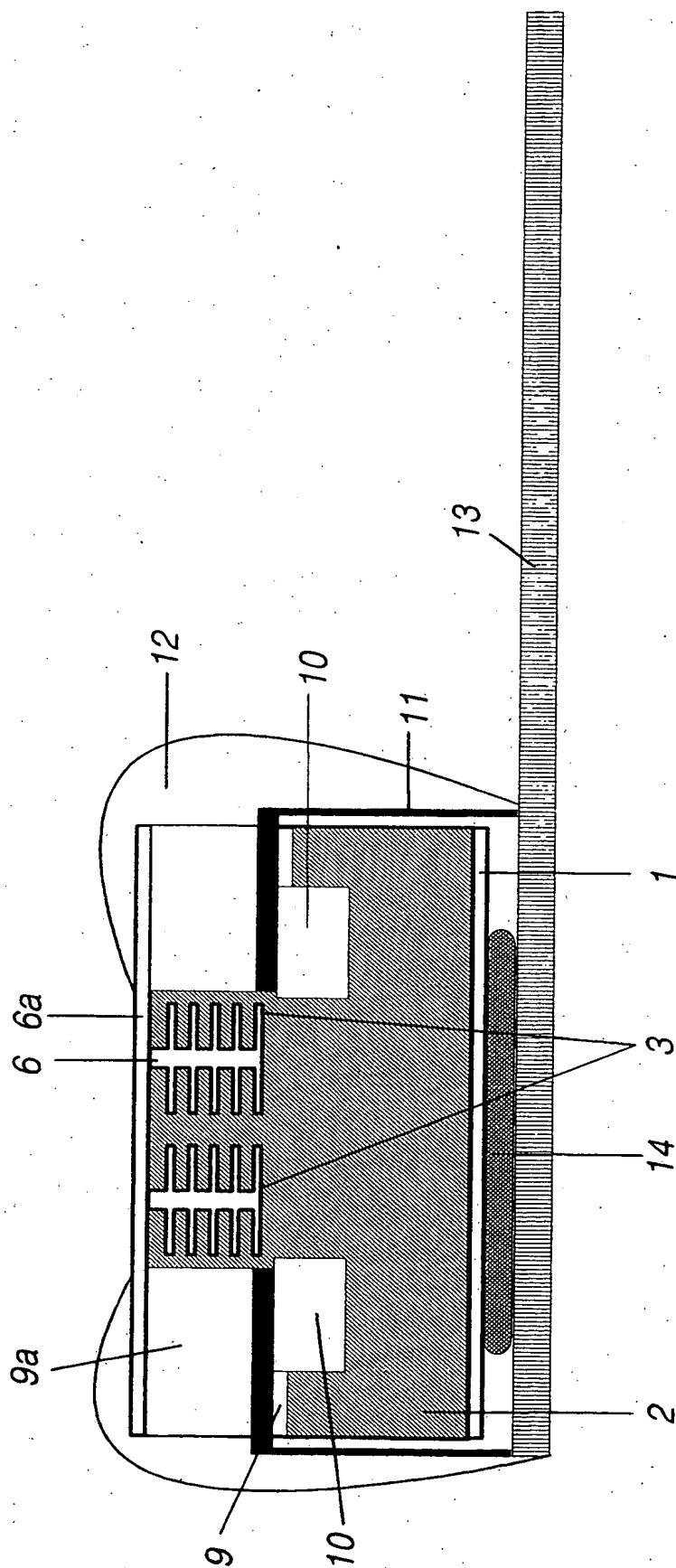
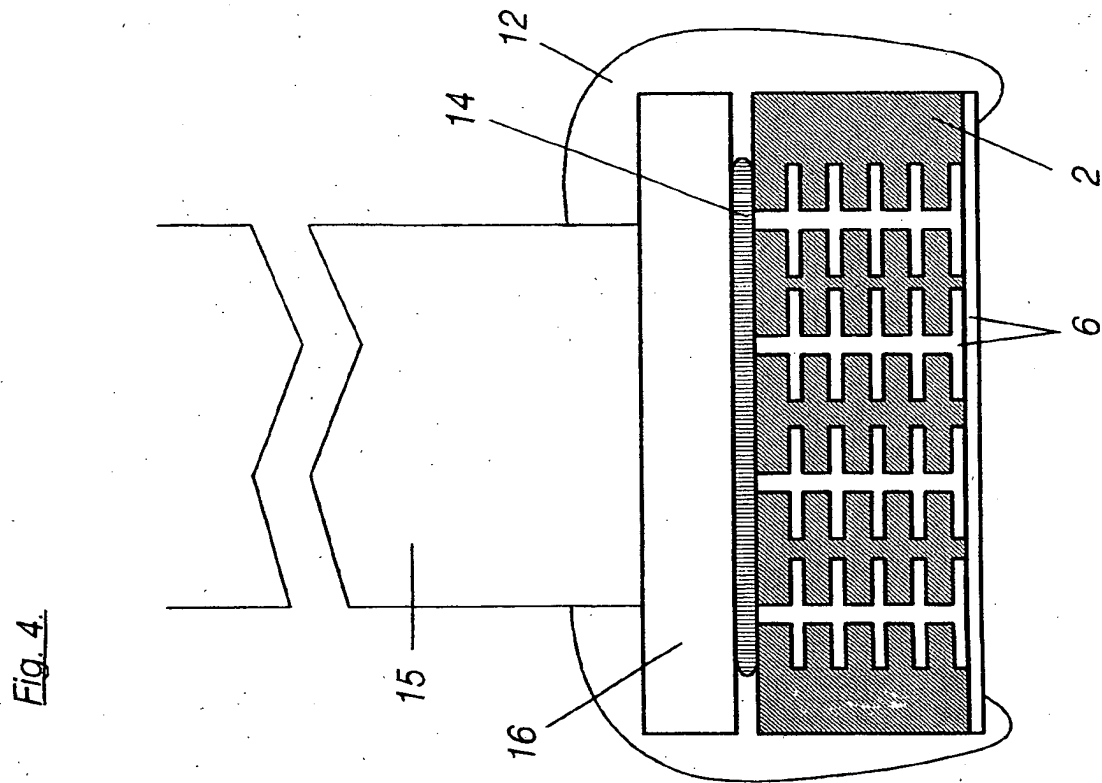
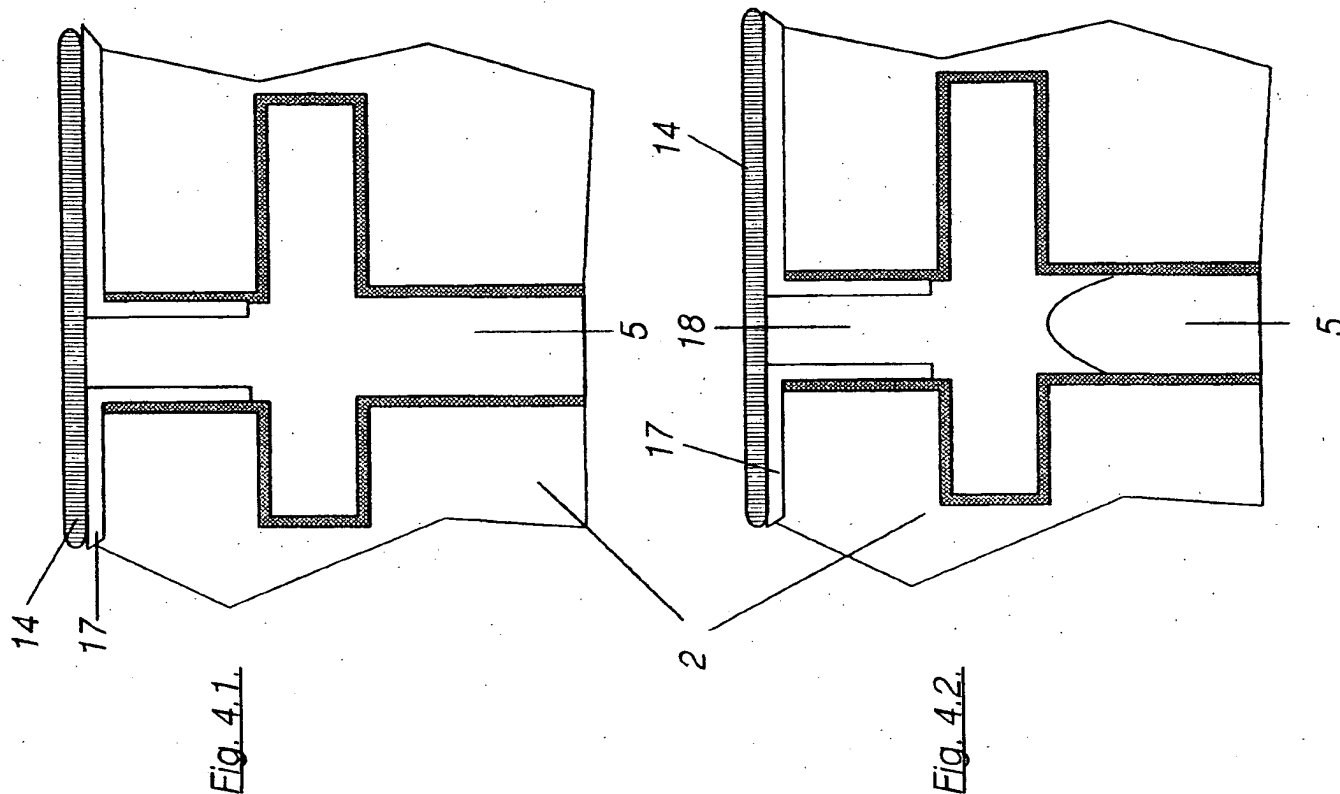


Fig. 3.





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**